ترمودینامیک و سینتیک رفتار آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M برای استفاده در صفحات جداکننده پیل سوختی کربنات مذاب*

حسین عبدوس[۱]   منصور سلطانیه[۲]   حسین بنا متجدد امروز[۳]

چکیده

رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M، در محلول یوتکتیکی کربنات لیتیم و کربنات سدیم مذاب، به منظور جایگزینی در بخش آب بندی تر پیل‌های سوختی کربنات مذاب، مورد بررسی قرار گرفت. آلیاژ، به کمک روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء، تولید شد. مطالعات میکروسکوپی الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس محصولات حاصل از غوطه وری نمونه‌ها در کربنات مذاب، در سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، به همراه تغییرات وزن آنها، نشان داد که آلیاژ در دو دمای ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت مناسبی در محیط کربنات مذاب ندارد. انهدام نمونه‌ها، به طور عمده، با مکانیزم نفوذی و نه انجام واکنش صورت می پذیرد. انرژی فعال سازی فرایند، ۴۲۳ کیلوژول بر مول تعیین و مشخص شد که سینتیک فرایند، با نفوذ آلومینیوم در فاز γ' کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی آلیاژ IC221M، کربنات مذاب، نفوذ، صفحات جداکننده.

Thermodynamics and Kinetics of Immersion Behavior of IC221M Alloy as a Separator in Molten Carbonate Fuel Cell

H. Abdoos   M. Soltanieh   H. Banna Motejadded Emrooz

Abstract

The thermodynamic and kinetic behavior of nickel aluminide IC221M alloy in molten eutectic of lithium/sodium carbonate was investigated. The nickel aluminide IC221M alloy was produced by vacuum arc re-melting (VAR) method. Surface layer products formed after immersion in molten carbonate at 600, 650 and 700 ºC were examined by SEM and XRD. The results along with weight difference calculations showed that IC221M alloy doesn't have a good resistance at 650 and 700 ºC . It was evidenced that the destruction of the alloy is a diffusion-controlled process. The activation energy of the process was calculated to be 423 kJ/mol and the process kinetics were controlled by aluminum diffusion in γ′ phase.

Keywords IC221M alloy, molten carbonate, diffusion, separator plate.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۸/۳ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/۲/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

(۲) استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

(۳) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فناوری های نوین.

Email: banna@iust.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i1.50843

مقدمه

مهمترین عامل محدودکننده طول عمر در پیل سوختی کربنات مذاب، تماس مستقیم صفحات جداکننده با محیط کربنات مذاب و خوردگی این صفحات در بخش آب بندی تر می‌باشد. سوپرآلیاژهای پایه نیکل به عنوان مقاوم ترین مواد جهت این کاربرد معرفی شده اند؛ اما از نظر اقتصادی استفاده از آنها مقرون به صرفه نیست؛ لذا در غالب تحقیقات با هدف بهبود مقاومت به خوردگی صفحات جداکننده، پوشش‌های از جنس مواد مقاوم به خوردگی مانند آلومینیم و نیکل و یا ترکیبات بین فلزی آن‌ها، گزینه‌ی مناسب برای بهبود کارایی معرفی شده‌اند، [1-6]. آبکاری، پوشش‌های دوغابی، پاشش حرارتی و روش‌های رسوب بخار از جمله روش‌های پوشش دهی هستند که برای افزایش طول عمر صفحات جداکننده، پیشنهاد شده‌اند، [7-9]. همچنین گزارش شده است که آلیاژهای پایه نیکل مقاومت به خوردگی مناسبی در این محیط دارند، اما به لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نیستند، [10].

آزمایش غوطه‌وری در محیط کربنات مذاب بر روی چهار ترکیب Ni_3Al,$NiAl_3$,$NiAl$,Ni_2Al_3 در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشان داده است ترکیب NiAl که نقطه ذوب بالاتری نیز دارد، مقاومت به خوردگی بهتری در این محیط از خود نشان می‌دهد [1,11]؛ با این وجود به نظر می‌رسد تحلیلی برای رفتار خوردگی این ترکیبات در محیط کربنات مذاب ارائه نشده است و در غالب تحقیقات رویکرد انتخاب ماده مقاوم در محیط کربنات مذاب، طول عمر ماده در تماس با این محیط بوده است، لذا غالبا مکانیزمی برای نحوه خوردگی فلز و یا پوشش در این محیط ارائه نشده است.

آلیاژ IC-221M، عضوی از گروه آلیاژهای بر پایه ترکیب بین فلزی آلومیناید نیکل (Ni_3Al)، با خواص مشابه سوپرآلیاژهای پایه نیکل است. به دلیل درصد بالای فاز γ' در این آلیاژ، افت خواص مکانیکی در آن تا حدود دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، مشاهده نمی‌شود، اما در دماهای بالاتر، سیر نزولی خواهد یافت، [12].

معمولا با توجه به شرایط کاری IC-221M، اکسیداسیون سطحی در آن صورت می‌گیرد. لذا غالب تحقیقات در مورد این آلیاژ، به‌منظور بهینه‌سازی عملکرد آن، در شرایط اکسیدی و کاهش سرعت اکسیداسیون صورت می‌گیرد، [13-15]. با این حال ترکیبات سطحی حاصل از اکسیداسیون این آلیاژ غالباً در محیط کربنات مذاب به عنوان ترکیبات مقاوم معرفی شده‌اند و لذا می‌توان ایده استفاده از عملیات اکسیداسیون سطحی را جهت ایجاد مقاومت به خوردگی در محیط کربنات مذاب معرفی کرد. در تحقیق حاضر، تاثیر محیط کربنات مذاب بر آلیاژ بدون پوشش مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

مواد و روش آزمایش ها

بر اساس شرایط کاری پیل کربنات مذاب، رفتار آلیاژ در محیط نمک کربنات مذاب با ترکیب یوتکتیک $43Li_2CO_3$-$57Na_2CO_3$ (ترکیب به درصد وزنی بیان شده است)، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های مکعب مستطیل از آلیاژ IC-221M با ابعاد تقریبی ۵×۵×۱۱ میلیمتر و ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱)، در نمک مذاب غوطه ور شدند. با توجه به خورندگی بالای ترکیب کربنات مذاب مذکور، از بوته آلومینا برای انجام آزمایش استفاده شد. با توجه به دمای کاری پیل‌های کربنات مذاب، سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، به عنوان دماهای مورد بررسی انتخاب شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ IC-221M مورد استفاده در این تحقیق

عنصر	Ni	Al	Cr	Zr	Mo	B
درصد وزنی	پایه	۷/۹	۷/۷	۱/۷	۱/٤	۰/۰۰۸

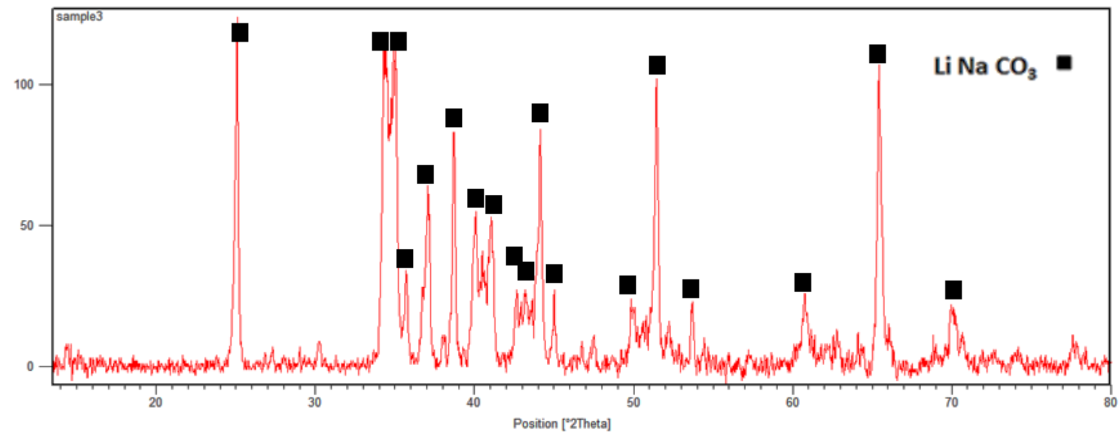
به منظور تعیین میزان و روند خوردگی آلیاژ، زمان-های غوطه وری به صورت هم دما از ۰٫۵ ساعت تا ۱۲۵ ساعت در نظر گرفته شدند. نمونه ها پس از اتمام زمان غوطه وری به آرامی سرد و توزین شدند.

بررســی و شناســایی ریزســاختار بــا اســتفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و شناسایی فازی با تکیه بر آزمون پراش پرتو ایکس صورت گرفت.

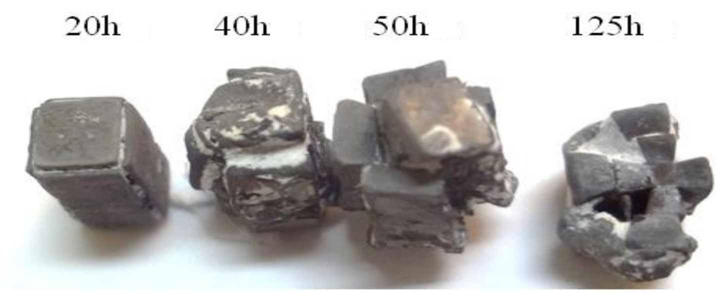
نتایج و بحث

پس از ۱۲۵ ساعت غوطه‌وری در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که بر روی تمامی وجوه نمونه‌های با شکل مکعب مستطیل، محصولاتی به‌صورت منظم رشد کرده‌اند و تقریبا تمام نمونه تبدیل به این محصولات شده است. مطابق شکل (۲) مشخص است که تشکیل این محصولات در طی زمان تدریجی بوده است و ایجاد آنها ناشی از رخداد ناگهانی یک واکنش و یا فعال شدن یک سازوکار خوردگی نیست. این محصولات ترد بوده و با توجه به ظاهر درشت ساختار در مقطع عرضی می‌توان گفت تشکیل آن‌ها به موازات سطح است. همچنین محصولات در محل‌های نزدیک به سطح زیرلایه (که به مرور زمان ابعاد آن کاهش یافته است) هم‌عرض نمونه‌ی مربوطه بعد از غوطه وری در نمک مذاب هستند، لذا ترتیب تشکیل این محصولات از قسمت بیرونی به سمت داخل و سطح زیرلایه است.

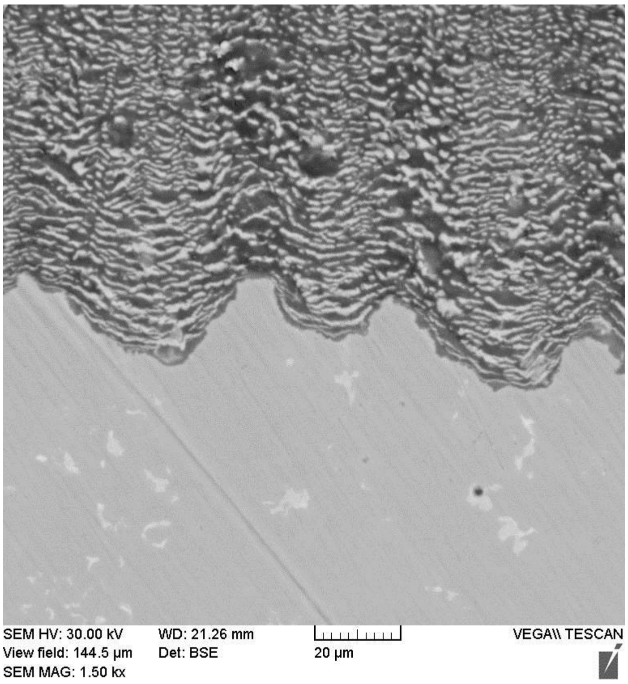
مطابق شکل (۳) تصاویر الکترون برگشتی حاصل از مقطع یکی از نمونه‌ها، نشان می‌دهد که ریزساختار این محصولات شامل دو فاز عمده بوده (سیاه و سفید رنگ) که متناوبا در طول محصولات سطحی از فصل مشترک آلیاژ و محصولات تا بیرونی ترین لایه (فصل مشترک محصولات و نمک مذاب) تکرار شده اند.



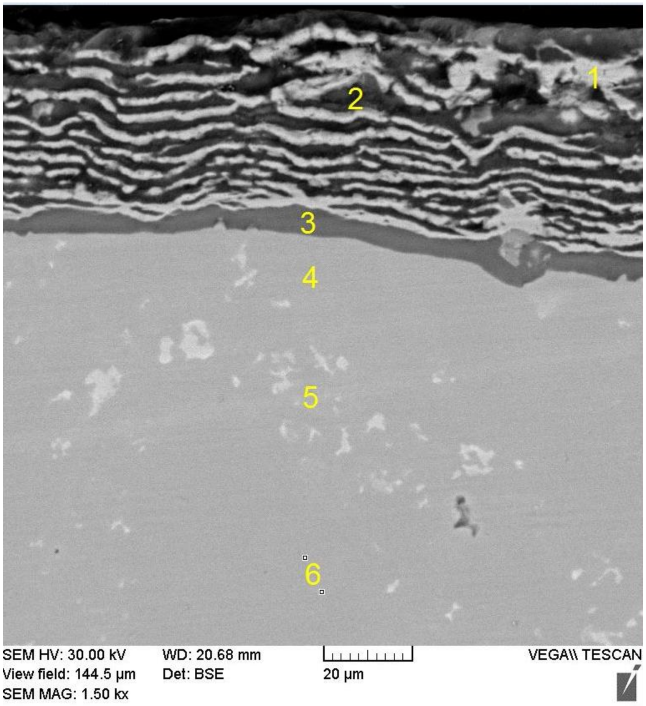
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس به‌دست‌آمده از نمک منجمد شده پس از ۲۰۰ ساعت آزمایش غوطه‌وری



شکل ۲ نمونه‌های آلیاژ ریختگی بعد از آزمایش غوطه‌وری در دمای۷۰۰ درجه سانتیگراد، به همراه محصولات سطحی حاصل بر روی وجوه آنها



شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از فصل مشترک زیرلایه و محصولات سطحی نمونه‌ی غوطه ور شده به مدت ۱۰۰ ساعت در ٦٥٠ درجه سانتیگراد



شکل ٤ تصویر حاصل از میکروسکوپی الکترونی از نمونهٔ غوطه ور شده به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد

نتایج آنالیز عنصری (EDX) از اجزا رسوب، همان‌طور که در شکل (٤) و جدول (۲) مشخص است، نشان‌دهندهٔ این مطلب است که بخش‌های سیاه‌رنگ غنی از آلومینیم و بخش‌های سفیدرنگ غنی از نیکل

هستند.

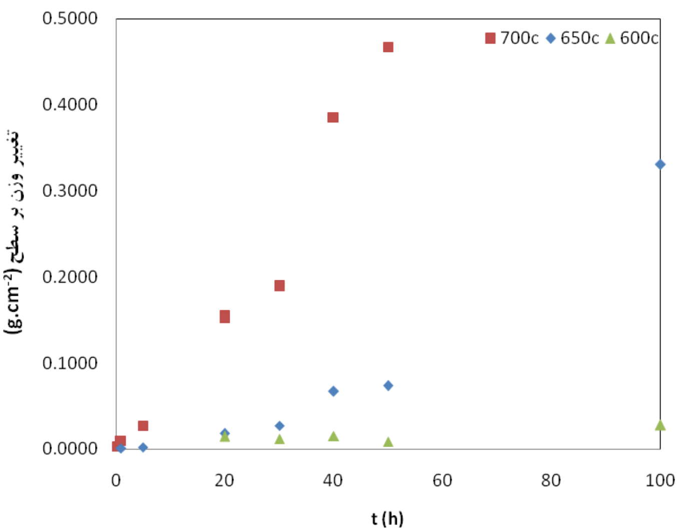
جدول ٢ درصد اتمی مناطق مشخص‌شده در شکل (٤)

	Al	Ni	Cr	Zr
لایه سفید(١)	١٨,٥	٧٠,٥	٣,٩	١,٦
لایه سیاه(٢)	٤٥,٥	٣٣,٦	١٢,١	٢,٠
لایه خاکستری(٣)	٣٣,٣	٤٨,٩	١٢,٨	١,٢
زیرلایه	١٩,١	٦٨,٧	٧,٨	١,١

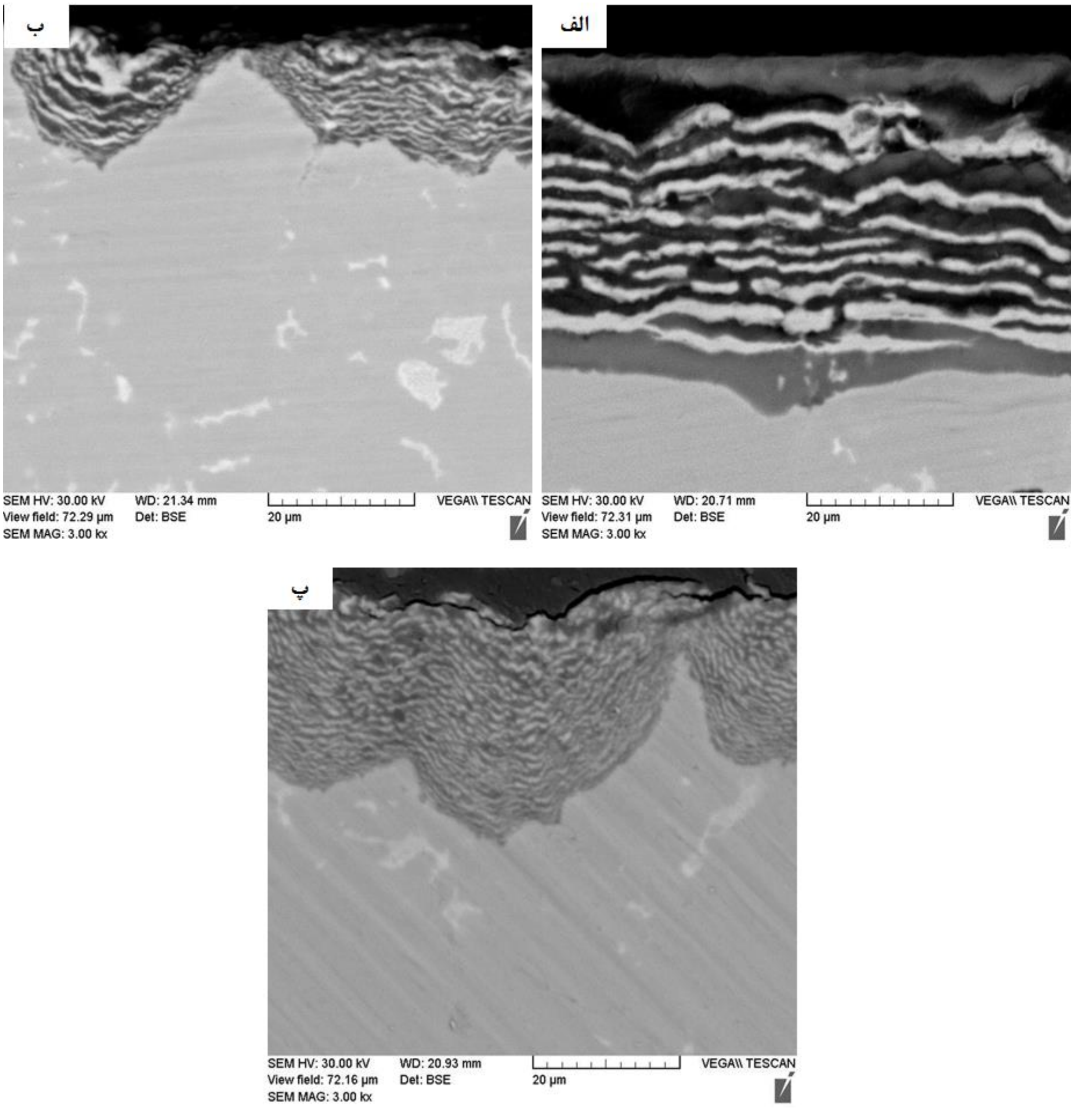
عوامل موثر در فرایند

دمای غوطه وری. در دمای ٧٠٠ درجه سانتیگراد و بعد از گذشت ١٢٥ ساعت، نمونه آلیاژ تقریبا به‌طور کامل به محصولات خوردگی تبدیل شد. با کاهش دما به٦٥٠ درجه سانتیگراد، میزان خوردگی نیز کاهش داشت، اما نمونه همچنان با ظاهری مشابه دمای ٧٠٠ درجه سانتیگراد خورده شد. در دمای ٦٠٠ درجه سانتیگراد و تا مدت‌زمان غوطه‌وری ١٠٠ ساعت، پوسته تشکیل‌شده بر روی سطح نمونه‌ها به مقدار بسیار کمتری نسبت به دماهای بالاتر مشاهده شد و همچنین روند تدریجی تشکیل لایه‌های سطحی تا مدت‌زمان ١٠٠ ساعت دیده نشد. مقادیر وزن نمونه‌ها بعد از آزمایش، بیانگر افزایش وزن با طی زمان در نمونه‌ها است. هم‌چنین وزن نمونه‌ها بعد از جدا کردن رسوب از روی سطح، روند کاهشی را طی کرده است. بنابراین می‌توان گفت نمونه‌ها در حین غوطه‌وری برای تشکیل محصولات خوردگی به‌صورت مداوم مصرف شده‌اند و حالت تشکیل لایه‌ی محافظ، در نمونه‌ها به وجود نیامده است. در شکل (٥)، نمودار تغییرات وزن نمونه‌ها (تغییرات وزن نمونه‌ها به همراه محصولات خوردگی در سطح آن‌ها بر اساس وزن اولیه، در نظر گرفته شده است)، بر حسب زمان غوطه وری رسم شده است. از نمودار، اثرگذاری مستقیم دما بر میزان خوردگی قابل مشاهده است. در دمای ٧٠٠ درجه سانتیگراد میزان افزایش وزن، نشان‌دهندهٔ شدت خوردگی در مقایسه با دو دمای دیگر است.

تصاویر میکروسکوپی نشان‌دهندهٔ یکسان بودن ریزساختار در نمونه‌های مربوط به هر سه دما است. مطابق شکل (٦) در بازه دمایی آزمایش غوطه‌وری، ریزساختار محصولات سطحی خوردگی به‌صورت لایه‌های سفید و سیاه با آنالیز عنصری مشابه است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که نوع رفتار آلیاژ IC-221M در محیط کربنات مذاب مستقل از دما بوده و در اینجا با افزایش دمای نمک مذاب، تنها میزان شکل گیری محصولات سطحی تشدید خواهد شد.

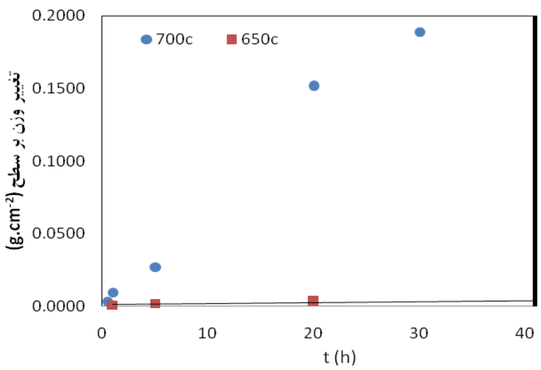


شکل ٥ نمودار افزایش وزن نمونه‌ها در آزمایش غوطه‌وری

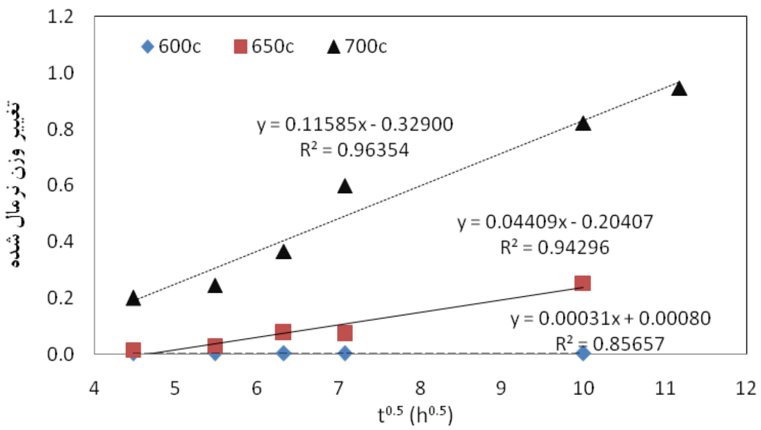


شکل ٦ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از نمونه‌های آزمایش غوطه‌وری: الف) ١٠٠ ساعت در دمای ٦٠٠ درجه سانتیگراد ب) ٢٠ ساعت در دمای ٦٥٠ درجه سانتیگراد و پ) ٢٠ ساعت در دمای ٧٠٠ درجه سانتیگراد

زمان غوطه وری. مطابق شکل (٧)، به‌طور کلی می‌توان گفت که نقش افزایش زمان در آزمون غوطه‌وری، پیشروی میزان خوردگی است. حتی در زمان‌های کم نیز تغییرات وزن وجود دارد، اما مقدار آن ناچیز است. همچنین این شکل، نشان‌دهندهٔ تاثیر بیشتر تغییرات دما در میزان خوردگی است. بنابراین هر دو عامل دما و زمان، عامل تشدید خوردگی هستند، اما تاثیری بر روی شکل و نحوه خوردگی آلیاژ نداشته‌اند.



شکل ٧ نمودار افزایش وزن، بعد از آزمایش غوطه‌وری در دو دمای ٧٠٠ و ٦٥٠ درجه سانتیگراد



شکل ۸ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بدون محصولات سطحی پس از آزمایش غوطه‌وری (با فرض کنترل‌کننده بودن نفوذ)؛ مقادیر مطلق اختلاف وزن رسم شده است

عامل کنترل‌گر فرایند

به منظور تعیین انرژی فعالسازی در حین فرایند خوردگی زیرلایه، می‌توان از میزان کاهش وزن آلیاژ زمینه، در هنگام انجام عملیات غوطه وری، استفاده کرد. شکل (۸)، نمودار کاهش وزن زیرلایه بعد از جداسازی محصولات سطحی را در سه دمای ٦۰۰، ٦٥۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. عدم مشاهده ترکیب جدید در محصولات سطحی، می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که فرایند خوردگی آلیاژ همراز با فرایند تشکیل محصولات خوردگی است؛ بنابراین استفاده از نمودار کاهش وزن در تعیین انرژی فعالسازی می‌تواند نتیجه‌ای را ارائه دهد که در صورت استفاده از نمودار افزایش وزن نیز انتظار می‌رود داده‌ای مشابه آن حاصل شود.

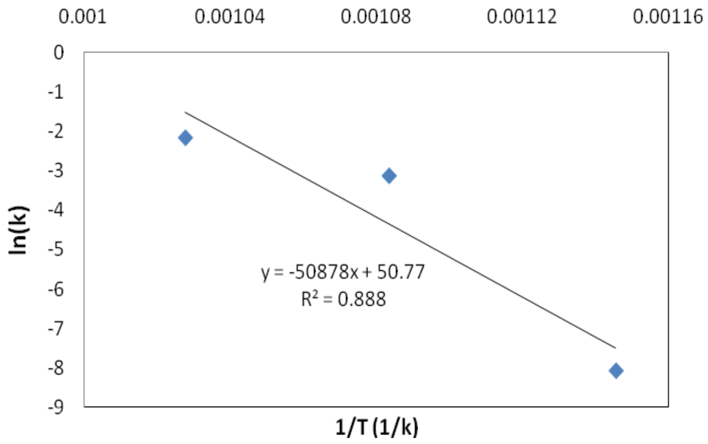
با در نظر گرفتن این مطلب که نفوذ فعال شونده‌ی با دما باشد، با استفاده از مقادیر ثابت سرعت در شکل (۸) می‌توان انرژی فعالسازی را به‌وسیله‌ی معادلـهٔ آرنیوسـی (A=B exp(-Q/RT)) محاسبه کرد.

جدول ٤ مقادیر متغیرهای موردنیاز در تعیین انرژی فعالسازی با استفاده از ثوابت سرعت نمودار کاهش وزن

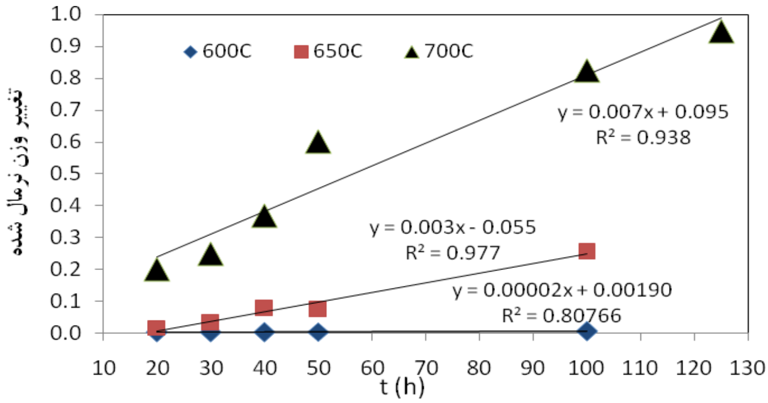
T (k)	1/T	$k\ (1/h^{0.5})$	ln(k)
۹۷۳	۰/۰۱۰۲۸	۰/۱۱۵۸۵	−۲/۱۵٥٤٦
۹۲۳	۰/۰۱۰۸۳	۰/۰۰٤٤۰۹	−۳/۱۲۱٥۲
۸۷۳	۰/۰۱۱٤٥	۰/۰۰۰۳۱	−۸/۰۷۸۹٤

با استفاده از اطلاعات جدول (٤) و رسم نمودار تغییرات لگاریتم ثابت سرعت برحسب عکس دمای کلوین، (شکل ۹)، مقدار انرژی فعالسازی معادل ٤۲۳ کیلوژول بر مول، به دست می‌آید.

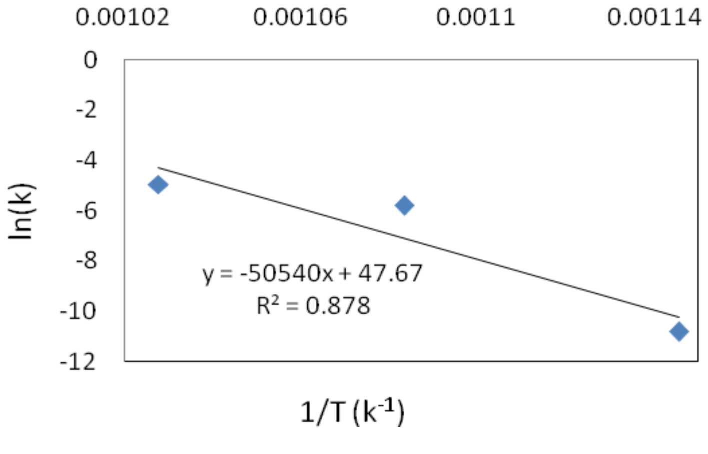
در تحقیقاتی که برای تعیین انرژی فعالسازی نفوذ عناصری مانند آلومینیم و نیکل انجام‌شده است، این مقدار برای نفوذ در ترکیب Ni_3Al به ترتیب $Q_{Ni\ in}$ ۲۲٥–۳۰۱ kJ/mol و $Q_{Al\ in\ Ni3Al}$ = ٤۰۹kJ/mol = $_{Ni3Al}$ اندازه‌گیری و گزارش شده است، [16-18]. همچنین مقادیر انرژی فعالسازی نفوذ در خود برای نیکل در حدود ۲٤٦ کیلوژول بر مول و برای آلومینیم ۱٥۰ کیلوژول بر مول محاسبه شده است، [19,20]. به این ترتیب، مقدار انرژی فعالسازی محاسبه شده نزدیک به مقدار انرژی فعالسازی لازم برای نفوذ آلومینیم در فاز γ' است و لذا فرایند خوردگی آلیاژ زیرلایه کنترل شونده توسط نفوذ آلومینیم است. اگر فرض شود واکنش شیمیایی کنترل‌کننده‌ی فرایند است، درجه واکنش در معادلهٔ سرعت $x = k.t^n$ معادل یک خواهد بود و با استفاده از ثوابت نمودارهای خطی نرخ تغییر وزن بر حسب زمان در دماهای مختلف، مطابق شکل (۱۰) و ترسیم لگاریتم آنها بر حسب عکس دمای کلوین، شکل (۱۱)، می‌توان انرژی فعالسازی را محاسبه کرد.



شکل ۹ نمودار رسم شده بر اساس اطلاعات جدول (٤)



شکل ۱۰ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بدون محصولات سطحی پس از آزمایش غوطه‌وری (با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش)



شکل ۱۱ نمودار تعیین انرژی اکتیواسیون فرایند، با فرض کنترل کننده بودن واکنش شیمیایی

انرژی فعالسازی واکنش(های) موثر، همانند حالت قبل، با کمک شیب نمودار تغییر وزن بر حسب زمان و ترسیم لگاریتم آنها بر حسب عکس دمای کلوین، تعیین می شود. این مقدار معادل ٤۲۰/۵ کیلوژول بر مول

محاسبه می‌شود. مقدار انرژی فعالسازی واکنش‌های محتمل در سیستم، در تحقیقات پیشین ذکر نشده‌اند و لذا امکان تطبیق این عدد برای تعیین واکنش کنترل‌کننده، از طریق داده‌های تجربی وجود ندارد.

جدول ۵ مقادیر متغیرهای مورد نیاز در تعیین انرژی فعالسازی با استفاده از ثوابت سرعت نمودار کاهش وزن (با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش)

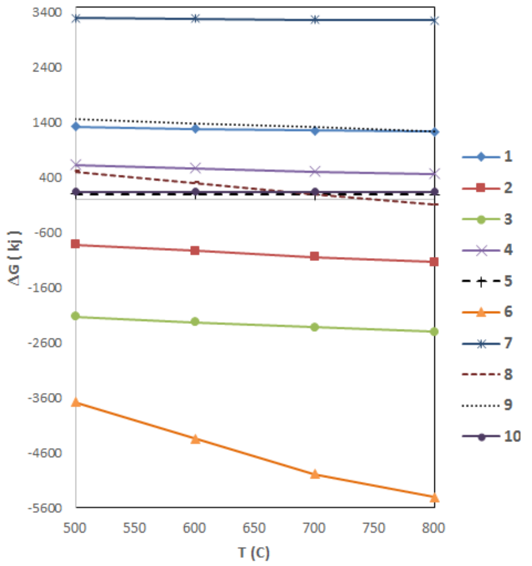
T	1/T	k (1/h)	ln(k)
۹۷۳	۰/۰۰۱۰۲۸	۰/۰۰۷۲	−۴/۹۳۳۶۷
۹۲۳	۰/۰۰۱۰۸۳	۰/۰۰۳	−۵/۸۰۹۱۴
۸۷۳	۰/۰۰۱۱۴۵	۰/۰۰۰۰۲	−۱۰/۸۱۹۸

مطابق جدول (۶) با در نظر گرفتن ترکیب نمک مذاب و عناصر و فازهای موجود در آلیاژ، می‌توان گستره‌ای از واکنش‌های محتمل را پیشنهاد داد. بررسی مقادیر اختلاف انرژی آزاد و صفر بودن فشار محصولات گازی در ابتدای فرایند، در این واکنش‌ها نشان می‌دهد که غالبا امکان انجام آنها وجود دارد. در شکل (۱۲)، برخی از واکنش‌های محتمل در این مجموعه و تغییرات انرژی آزاد آنها با دما نشان داده شده است.

جدول ۶ برخی از واکنش‌های محتمل در حین آزمایش غوطه‌وری

۱	$3Li_2CO_3(l) + 4Al = Al_4C_3 + 3Li_2O + 3O_2(g)$
۲	$3Na_2CO_3(l) + 2Al = 3Na_2O + Al_2O_3 + 3CO(g)$
۳	$3Li_2CO_3(l) + 2Al = 3Li_2O + Al_2O_3 + 3CO(g)$
۴	$Li_2CO_3(l) + Ni = Li_2O + NiO + CO(g)$
۵	$Li_2CO_3(l) + Ni = NiO + 2Li + CO_2(g)$
۶	$5Al + 12 Li_2CO_3(l) + Ni_3Al = 12 Li_2O + 3NiO{*}Al_2O_3 + 12CO(g)$
۷	$2.5Ni_3Al + Al_2O_3 = 4.5NiAl + 3NiO$
۸	$3 Na_2CO_3(l) + 2Al = Al_2O_3 + 6Na + 3CO_2(g)$
۹	$Na_2CO_3(l) + Ni = NiO + 2Na + CO_2(g)$
۱۰	$Ni_3Al = 3Ni + Al$

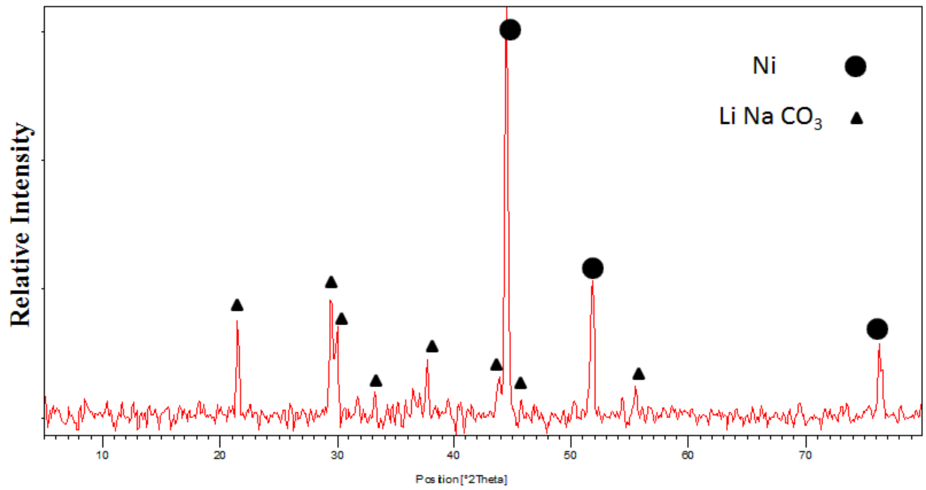
با وجود امکان‌پذیر بودن برخی از واکنش‌ها، نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (شکل ۱۳)، وجود ترکیباتی مانند Al_2O_3 و یا $NiAl_2O_4$ به مقدار قابل‌توجه را رد می‌کند. بنابراین با وجود محاسبه‌ی انرژی فعالسازی با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش، می‌توان گفت اگر واکنشی انجام شود، در سازوکار خوردگی تاثیری ندارد و مقدار محصولات آن بسیار جزئی است.



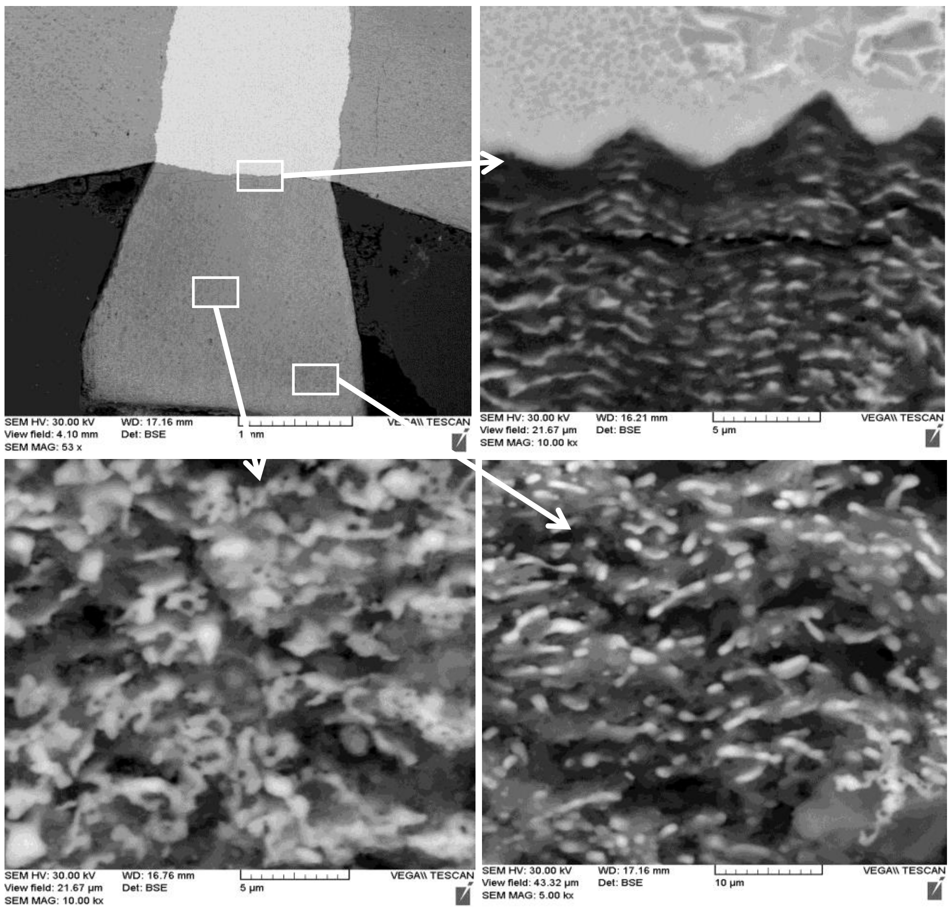
شکل ۱۲ نمودار تغییرات انرژی آزاد واکنش‌های موجود در جدول (۶)

ساختار ناشی از غوطه وری در کربنات مذاب

شکل (۱۳) بیانگر عدم حضور ترکیبات بین فلزی نیکل و آلومینیم در محصولات سطحی است؛ به این معنی که حتی فاز γ' نیز در این محصولات دیده نمی‌شود. حضور نمک یوتکتیک در محصولات سطحی، به مقدار قابل‌توجه، نشان‌دهنده‌ی ورود این نمک در حالت مذاب به داخل لایه‌های سطحی است و این به معنی متخلخل بودن محصولات خوردگی است. همچنین مشاهدهٔ فاز یوتکتیک در الگوی پراش نشان می‌دهد که یون‌های موجود در نمک مذاب در طی آزمایش غوطه‌وری تقریبا به همان صورت باقی می‌مانند و با عناصر زیرلایه تشکیل ترکیب نمی‌دهند. با توجه به ورود نمک مذاب به داخل لایه‌های سطحی، پیشروی خوردگی و تشکیل محصولات در فصل مشترک آلیاژ و لایه‌های سطحی صورت می‌گیرد.



شکل ۱۳ الگوی پراش پرتو ایکس از محصولات سطحی نمونهٔ غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در ۷۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱٤ تصویر میکروسکوپی الکترونی از نمونهٔ غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

شکل (۱٤)، تصویر میکروسکوپی سطح مقطع نمونهٔ غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به همراه محصولات سطحی بر روی آن است. با توجه به ورود نمک مذاب به داخل لایه‌های سطحی، پیشروی خوردگی و تشکیل محصولات در فصل مشترک آلیاژ و لایه‌های سطحی صورت می‌گیرد.

کوچک‌تر شدن زیرلایه و درواقع پس رفت فصل مشترک به سمت زیرلایه نیز نشان‌دهندهٔ این موضوع و همچنین شاهدی برای نفوذ رو به بیرون در آلیاژ است. درعین‌حال مشاهده کیفی درشت ساختار نشان می‌دهد که ضخامت مجموع زیرلایه و محصولات در حال افزایش است و لایه‌های سطحی اولیه با افزایش میزان تخلخل در آن‌ها به‌صورت مداوم و منظم حجیم می‌شوند.

با توجه به کنترل کننده بودن نفوذ آلومینیم در فرایند، تجمع آلومینیم در زیر سطح اولیه ارجح نیست. بنابراین احتمال نفوذ غالب آلومینیم به سمت خارج، مردود است. پیش‌تر نیز نتایج آنالیز عنصری نشان دادند که در طی آزمون غوطه‌وری، با وجود کوچک شدن متوالی زیرلایه، تغییرات ترکیب قابل‌توجهی درون زیرلایه، در فواصل مختلف از سطح وجود ندارد.

همچنین به نظر می‌رسد، تخلخل درفاز سیاه‌رنگ بیشتر مشهود است که می‌تواند دلیل نفوذ رو به بیرون نیکل از این لایه‌ها باشد. با توجه به نقش نفوذ در فرایند در کنار ریزساختار محصولات سطحی و نبود مقادیر قابل توجهی از ترکیبات جدید در آنها می‌توان عامل اولیه شکل گیری محصولات سطحی را نفوذ غالب رو به بیرون نیکل بر روی سطح اولیه دانست؛ در نتیجه به دلیل کند بودن سرعت نفوذ آلومینیم، بر روی سطح اولیه لایه‌های غنی از نیکل به صورت متخلخل تشکیل شده و در زیر سطح اولیه لایه‌ای متخلخل و فقیر از نیکل و یا غنی از آلومینیم و کروم بر جا می گذارد. تخلخل موجود در این لایه‌ها موجب تماس مجدد زیرلایه (آلیاژ) با محیط نمک مذاب شده و فرایند تکرار می‌شود.

نتیجه گیری

آلیاژ IC-221M به‌صورت ریختگی و بدون پوشش دهی سطحی، مقاومت به خوردگی مناسبی در محیط کربنات مذاب ندارد. آزمایش غوطه‌وری در دماهای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد (مخصوصا در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد)، نشان‌دهندهٔ نرخ تغییرات وزن بر حسب زمان غوطه‌وری بالایی بوده است. پس از غوطه‌وری، محصولات سطحی با ساختار میکروسکوپی لایه‌لایه، به شکل منظم بر روی وجوه نمونه تشکیل می‌شود. با توجه به نرخ خوردگی نمونه‌ها، دمای آزمایش غوطه‌وری تاثیر قابل‌توجهی در میزان خوردگی دارد و اثر زمان غوطه‌وری، کمتر از این عامل است؛ به‌طوری‌که در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، تا مدت‌زمان ۱۰۰ ساعت، مقاومت به خوردگی آلیاژ قابل قبول بوده است. انرژی فعالسازی مربوط به فرایند تخریب، ۴۲۳ کیلوژول بر مول اندازه‌گیری شد که نشان می‌دهد فرایند کنترل شونده با نفوذ آلومینیم است.

مراجع

1. Hwang E.R., Kang S.G., "A study of a corrosion-resistant coating for a separator for a molten carbonate fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol .76, pp. 48-53, (1998).
2. Kawabata Y., Fujimoto N., Yamamoto M., Nagoya T., Nishida M., "Long-term corrosion resistance of Al–Ni-plated material and Al-plated material in molten carbonate environment", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 324-328, (2000).
3. Lindbergh G., Zhu B., "Corrosion behaviour of high aluminium steels in molten carbonate in an anode gas environment", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 1131-1140, (2001).
4. Zhu B., Lindbergh G., "Corrosion behaviour of high-chromium ferritic steels in molten carbonate in cathode environment", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 2593-2604, (2001).

5. Durante G., Vegni S., Capobianco P., Golgovici F., "High temperature corrosion of metallic materials in molten carbonate fuel cells environment", *Journal of Power Sources*, Vol. 152, pp. 204-209, (2005).
6. Randström S., Lagergren C., Capobianco P., "Corrosion of anode current collectors in molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 160, pp. 782-788, (2006).
7. Agüero A., García de Blas F.J., García M.C., Muelas R., Román A., "Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 146–147, pp. 578-585, (2001).
8. Pérez F.J., Duday D., Hierro M.P., Gómez C., Agüero A., García M.C., "Hot corrosion study of coated separator plates of molten carbonate fuel cells by slurry aluminides", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161, pp. 293-301, (2002).
9. Fujimoto N., Yamamoto M., Nagoya T., "Estimation of the lifetime of Al/Ni-plated material for wet-seal area in molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 71, pp. 231-238, (1998).
10. Huijsmans J.P.P., Kraaij G.J., Makkus R.C., Rietveld G., Sitters E .F., Reijers H.T.J., "An analysis of endurance issues for MCFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 117-121, (2000).
11. ASM handbook Vol. 3: alloy phase diagrams: material information society, (1992).
12. Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. Ohio, USA: ASM international, (2000).
13. Lee D., Santella M.L., Anderson I.M., Pharr G.M., "Thermal aging effects on the microstructure and short-term oxidation behavior of a cast Ni3Al alloy", *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 187-196, (2005).
14. Lee D., Santella M., Anderson I., Pharr G., "Long-term oxidation of an as-cast Ni3Al alloy at 900C and 1100C", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 1855-1869, (2005).
15. Lee D., Santella M.L., "Thermal aging effects on the mechanical properties of as-cast Ni3Al-based alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 428, pp. 196-204, (2006).
16. Yu S., Wang C.Y., Yu T., Cai J., "Self-diffusion in the intermetallic compounds NiAl and Ni3Al: An embedded atom method study", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 396, pp. 138-144, (2007).
17. Ikeda T., Almazouzi A., Numakura H., Koiwa M., Sprengel W., Nakajima H., "Single-phase interdiffusion in Ni_3Al", *Acta Materialia*, Vol. 46, pp. 5369-5376, (1998).
18. Divinski S., Frank S., Södervall U., Herzig C., "Solute diffusion of Al-substituting elements in Ni_3Al and the diffusion mechanism of the minority component", *Acta materialia*, Vol. 46, pp. 4369-4380, (1998).
19. Chen S.J., Huang H.L., "Diffusion activation energies in face-centered cubic metals using the Morse potential function", *Chinese Journal of Physics*, Vol. 19, pp. 106-112, (1981).
20. Hargather C.Z., Shang S.L., Liu Z.K., Du Y., "A first-principles study of self-diffusion coefficients of FCC Ni", *Computational Materials Science*, Vol. 86, pp. 17-23, (2014).